

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS (FÍSICA)

TRANSFERENCIA DE MOMENTO LINEAL DE ELECTRONES RELATIVISTAS A NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y DIELÉCTRICAS

PROTOCOLO DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE: MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

> PRESENTA: JESÚS CASTREJÓN FIGUEROA

TUTOR PRINCIPAL: DR. RUBÉN GERARDO BARRERA Y PÉREZ INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO DE 2017



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice general

1	Introducción			2
	1.1	Antec	edentes	3
	1.2	Resul	tados recientes	11
2	Objetivos			15
3	Metodología			18
	3.1	Cálculo del momento lineal transferido del electrón a la nano-		
	$\operatorname{particula}$		ula	18
	3.2 Cálculo de los campos electroma		lo de los campos electromagnéticos totales en función de \hfill	
		la free	cuencia	19
		3.2.1	Campo electromagnético producido por el electrón (cam-	
			pos externos)	20
		3.2.2	Campo electromagnético producido por la nanopartí-	22
		Ð	cula (campos esparcidos)	22
	3.3	Resur	nen de cálculos analíticos	24
Aj	Apéndices			
٨	Cál	aulo d	al momente lineal transferide del electrón a la	
A	nanopartícula			26
				20
В	Método de potencial escalar para el cálculo de los campos electromagnéticos producidos por la nanopartícula			
				30
C	-			
C	Expresiones completas del campo electromagnetico produ-			
	cido por el electrón			32

Introducción

Desde mediados del siglo pasado se han empleado electrones para obtener información sobre la naturaleza y propiedades fundamentales de la materia condensada, siendo actualmente el microscopio de barrido de transmisión de electrones STEM (por sus siglas en inglés *Scanning Transmission Electron Microscope*) una herramienta eficiente para el estudio y entendimiento de las excitaciones electrónicas de estructuras a escala nanométrica [1 8]. Hoy en día, los electrones acelerados en los microscopios modernos, alcanzan una energía cinética máxima de alrededor de 400 KeV (equivalente a una velocidad $v \sim 0.78 c$, con c la velocidad de la luz) y logran enfocar el haz de electrones por debajo de 0.8 - 0.9 Ångstroms [9, 10], lo que ha despertado nuevamente el interés en el estudio de la interacción de haces energéticos de electrones con superficies y nanopartículas [11 14].

En el 2008 se observó experimentalmente que los electrones provenientes de un STEM son capaces de inducir movimiento en nanopartículas de oro de radio entre 1 nm y 5 nm [9]. Los electrones se acoplan vía electromagnética a la nanopartícula (NP), induciendo densidades superficiales de carga conocidas como plasmones localizados de superficie [15, 16]. Actualmente es bien conocido que la excitación de plasmones de superficie puede incrementar varios órdenes de magnitud la intensidad de los campos electromagnéticos locales en la vecindad de la NP, a través de la alta concentración de cargas inducidas en ellas [17–19], permitiendo la transferencia de momento del electrón hacia la NP. Para el caso de una sola NP, la transferencia de momento depende del parámetro de impacto, de la velocidad del electrón, del tamaño y del material con que está hecha la NP [20–24]. Teóricamente se encontró que existen condiciones en las cuales la interacción entre el haz de electrones y las NPs puede ser repulsiva [21], abriendo la posibilidad de manipulación controlada de NPs plasmónicas por haces de electrones relativistas.

La corriente del haz de electrones en un STEM moderno, puede llegar a ser del orden de decenas de picoampères, por lo que, comparado con el tiempo de vida media de los plasmones superficiales, es posible asumir que la NP interactúa con un solo electrón a la vez. Por otro lado, dado que la longitud de onda de De Broglie asociada al electrón viajero, perpendicular a la trayectoria de éste (λ_B^{\perp}) , es del orden de 5 Ångstroms [23], para un microscopio electrónico con enfocamiento del haz de 0.8 Ångstroms y teniendo en cuenta que la distancia del haz a la superficie de la NP es usualmente del orden de nanómetros, resulta que $b/\lambda_B^{\perp} \sim 10$, por lo que es posible abordar el problema de manera clásica, sin tomar en cuenta posibles efectos cuánticos para el haz de electrones. Por otro parte, la trayectoria del electrón es desviada un ángulo dado por $\Delta P_{\perp}/mv$, con m y v la masa y la velocidad del electrón, respectivamente, y ΔP_{\perp} el momento cedido a la NP por el electrón en la dirección perpendicular. Sin embargo, tanto cálculos sin retardo como resultados experimentales han mostrado que este ángulo es muy pequeño [25, 26], por lo que en este trabajo se considerará que el electrón se mueve en línea recta.

1.1. Antecedentes

En el 2004 García de Abajo publica, por primera vez hasta donde tenemos conocimiento, cálculos en los que aparece una interacción repulsiva entre electrones rápidos y nanopartículas metálicas [20]. En este trabajo se estudia teóricamente la transferencia de momento entre una sola NP de plata y electrones con energía de 200 KeV, para partículas de radio de 10 nm. Sin embargo el efecto de interacción repulsiva no se discute a profundidad y no se le da una explicación satisfactoria. En el 2008 Batson [9] publica un trabajo experimental sobre el movimiento inducido por electrones relativistas en nanopartículas de oro, y se inicia un estudio sistemático del problema de interacción de electrónes rápidos y nanopartículas plasmónicas. En 2010 se publica un trabajo [21] en el que se demostró teóricamente que el electrón viajero excita modos multipolares plasmónicos de alto orden, que son los responsables de una interacción repulsiva entre el electrón y la NP. Los modos plasmónicos producen una fuerte localización de las cargas inducidas en la NP, como se observa en la Fig. 1.1, en la que se muestra la magnitud del campo eléctrico inducido por la NP (debido a cargas y corrientes inducidas por el electrón), para energías de $\hbar\omega = 8.72$ eV, 9.55 eV, 9.89 eV y 10.68 eV. Para las dos primeras frecuencias, 8.72 eV y 9.55 eV (Figs. 1.1.a y 1.1.b), es posible reconocer que los modos asociados corresponden al modo dipolar y cuadrupolar de oscilación de la carga inducida, mientras que en la Fig. 1.1.c $(\hbar\omega = 9.89 \text{ eV})$ se observa un multipolo de mayor orden. Finalmente en la Fig. 1.1.d ($\hbar\omega = 10.68 \text{ eV}$) se muestra el caso en el que la densidad de carga está fuertemente localizada en una región muy pequeña de la NP, que corresponde al plasmón de superficie de superficie. En la Fig. 1.1, se indica la trayectoria del electrón con una flecha negra cercana a la NP (el parámetro de impacto medido desde la superficie de la NP es de b = 0.5 nm). Para los cálculos mostrados en la Fig. 1.1 se consideró una función dieléctrica correspondiente al modelo de Drude, con parámetros imitando al aluminio: frecuencia de Plasma de $\omega_p = 15.1$ eV y constante de amortiguamiento $\Gamma = \omega_p/100$ para distinguir con facilidad los modos plasmónicos. La frecuencia del modo polar l, en el límite de partícula pequeña, está dada por $\omega_l = \omega_p \sqrt{l/(2l+1)}$, por lo que las frecuencias seleccionadas para la Fig. 1.1 corresponden a l = 1, 2, 3y l

En 2010 [21] también se calculó la transferencia de momento lineal a partir de la ecuación de conservación de momento lineal [27]:

$$\frac{d\vec{P}_{mec}(t)}{dt} + \frac{d\vec{P}_{EM}(t)}{dt} = \oint_{S} \vec{T}(\vec{r};t) \cdot d\vec{a}, \qquad (1.1)$$

en donde \vec{P}_{mec} es el momento lineal mecánico, \vec{P}_{EM} es el momento que posee el campo electromagnético, S es una superficie que encierra a la NP y $\stackrel{\leftrightarrow}{T}$ es el tensor de esfuerzos de Maxwell, dado por:

$$\vec{T}(\vec{r};t) = \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r};t) \vec{E}(\vec{r};t) - \frac{\varepsilon_0}{2} \vec{I} \vec{E}(\vec{r};t) \cdot \vec{E}(\vec{r};t) + \\ \mu_0 \vec{H}(\vec{r};t) \vec{H}(\vec{r};t) - \frac{\mu_0}{2} \vec{I} \vec{H}(\vec{r};t) \cdot \vec{H}(\vec{r};t),$$
(1.2)

con ε_0 y μ_0 la permitividad y permeabilidad de vacío respectivamente, y en donde $\vec{E}(\vec{r};t)$ y $\vec{H}(\vec{r};t)$ son los campos eléctrico y magnético totales del sistema (el producido por el electrón más el esparcido por la NP), con \vec{I} la diádica identidad. Realizando una transformada de Fourier en los campos



Figura 1.1: Gráficas 3D y en la parte superior su proyección 2D de la magnitud del campo eléctrico inducido en la vecindad de una NP tipo Drude, de radio a = 1 nm y un parámetro de impacto de b = 0.5 nm (indicado por la flecha negra), para cuatro valores de la frecuencia (A. Reyes Coronado et al. Physical Review B 82(23), 235429 (2010) [21]).

eléctrico y magnético, que aparecen en el tensor de esfuerzos de Maxwell, Ec. (1.2), es posible expresar la transferencia de momento como:

$$\Delta \vec{P} = \int_0^\infty \frac{d\vec{P}}{d\omega} d\omega, \qquad (1.3)$$

con:

$$\frac{d\vec{P}}{d\omega} = \frac{1}{\pi} \oint_{S} \left[\varepsilon_{0} \vec{E}(\vec{r};\omega) \vec{E}(\vec{r};\omega) - \frac{\varepsilon_{0}}{2} \stackrel{\leftrightarrow}{I} \vec{E}(\vec{r};\omega) \cdot \vec{E}(\vec{r};\omega) + \mu_{0} \vec{H}(\vec{r};\omega) \vec{H}(\vec{r};\omega) - \frac{\mu_{0}}{2} \stackrel{\leftrightarrow}{I} \vec{H}(\vec{r};\omega) \cdot \vec{H}(\vec{r};\omega) \right] \cdot d\vec{a}.$$
(1.4)

La integral de superficie cerrada se realiza sobre una superficie esférica concéntrica a la NP, sin interceptar la trayectoria del electrón. El campo electromagnético esparcido por la NP se calculó mediante un enfoque tipo solución de Mie [30], con la distinción de que la solución de Mie calcula los campos esparcidos por una esfera cuando incide sobre ella una onda plana, mientras



Figura 1.2: Esquema de un electrón viajando en línea recta a velocidad v en la vecindad de una NP de radio a y con un parámetro de impacto b (medido desde la superficie de la NP). También se muestran las direcciones transversal y longitudinal relativas a la trayectoria del electrón (línea punteada).

que en este caso incide el campo electromagnético producido por el electrón, que puede ser visto como una superposición de ondas planas (ver sección de *Metodología*).

Parte de los resultados obtenidos en [21] se muestran en la Fig. 1.3, en donde se muestra el espectro de momento lineal transferido a la NP, como función de la frecuencia y para diferentes valores del parámetros de impacto b en el rango 0.5-10 nm, medido desde la superficie de la NP. Se observa en la dirección longitudinal (ver Fig. 1.2) una serie de resonancias a frecuencias que corresponden a los modos polares (ver Fig. 1.3.a). Para parámetros de impacto grandes, es decir, electrones que pasan lejos de la NP (curva magenta y azul claro), se observa solamente una resonancia que corresponde al modo dipolar. A medida que b disminuye (es decir, el haz de electrones se aproxima a la NP) empiezan a aparecer contribuciones polares de mayor energía: para b = 1 nm (curva azul) se observa claramente la contribución dipolar y cuadrupolar, mientras que para b = 0.5 nm (curva roja) se observa claramente hasta la contribución octupolar. En el inset de la Fig. 1.3.a se muestra la integral del espectro de la transferencia de momento, que corresponde a la transferencia de momento lineal longitudinal, en función del parámetro de impacto. Se observa que la transferencia de momento longitudinal es siempre positiva, lo que se traduce en que el electrón arrastra a la NP en su viaje. En esta interacción el electrón pierde energía, por lo que es frenado a lo largo de su trayectoria, fenómeno conocido y explotado en la técnica EELS (por sus siglas en inglés de *Electron Energy Loss Spectroscopy*).



Figura 1.3: Espectro de frecuencias del momento lineal transferido de un electrón a una NP con una respuesta dieléctrica tipo Drude ($\hbar\omega_p = 15.1 \text{ eV} \text{ y } \hbar\Gamma = 0.15 \text{ eV}$) y de radio r = 1 nm, para distintos parámetros de impacto. a) Transferencia de momento lineal a lo largo de la dirección longitudinal y b) transferencia de momento lineal a lo largo de la dirección transversal. En el *inset* se muestra el momento lineal total transmitido como función del parámetro de impacto (A. Reyes Coronado et al. Physical Review B 82(23), 235429 (2010) [21]).

Para la parte transversal, Fig. 1.3.b, las resonancias tienen la forma de la derivada de una función lorentziana, y el cruce por cero corresponde a las frecuencias de resonancia plasmónicas. Para parámetros de impacto grandes (electrones viajando lejos de la NP) la respuesta de la NP es pequeña y sólo el modo dipolar se excita. Conforme el electrón se acerca a la NP se activan

modos de mayor energía, cuyas partes positivas se superponen con las negativas del siguiente modo plasmónico, por lo que no es claro el signo de la transferencia de momento lineal transversal. En el *inset* de la Fig. 1.3.b se muestra la integral de las curvas de la Fig. 1.3.b, es decir, la transferencia de momento lineal transversal, en función del parámetro de impacto. Se observa que existe una transición de interacción atractiva a repulsiva, por lo que para parámetros de impacto suficientemente pequeños el electrón repele a la NP, lo que coincide con resultados reportados anteriormente [20].

En general es posible identificar dos comportamientos en la respuesta transversal de la NP: para parámetros de impacto pequeños, la densidad superficial de carga inducida en la NP tiene un comportamiento *multipolar* y el momento transferido resultante es **repulsivo**, mientras que parámetros de impacto grandes, la densidad de carga inducida tiene un comportamiento *dipolar* y el momento transferido es **atractivo**, tal y como se muestra en la Fig. 1.4. Cabe señalar que el efecto repulsivo entre un electrón y una nanopartícula todavía no se comprende en su totalidad, por lo que se sigue estudiando a detalle el mecanismo físico subyacente, y en este contexto se enmarca el trabajo de tesis doctoral planteado en este proyecto de investigación.



Figura 1.4: Esquema de las configuraciones que inducen transferencia de momento lineal transversal repulsivas y atractivas en la NP debidas a un electrón. (P. E. Batson et al. Nano Letters 11, 3388 (2011) [22]).

La transición de atractivo a repulsivo en la transferencia de momento lineal transversal fue confirmada experimentalmente en 2011 [22] empleando electrones provenientes de un STEM moderno, con corrección de aberraciones. La forma en la que un STEM forma una imagen es barriendo el haz de electrones línea por línea el área de escaneo, mostrada como un rectángulo punteado (línea blanca) en la Fig. 1.5. Al inicio de cada línea el haz se detiene durante un tiempo, que es aproximadamente el 20 % del tiempo de barrido por línea, esperando una señal de sincronización para comenzar el barrido de la línea. Esta línea de reposo, localizada a la izquierda del área a analizar, se representa como una línea azul claro en la Fig. 1.5. En los experimentos, las NPs se encuentran soportadas por un sustrato de carbono amorfo con una alta rugosidad, y debido a la interacción entre las NPs y el sustrato, la velocidad de movimiento de las NPs inducida por los electrones es relativamente pequeña (aproximadamente 0.03 nm/s [22]). Mientras el haz de electrones realiza el barrido, la NP experimenta campos de polarización en todas direcciones que se anulan dado el tiempo de respuesta de la NP sobre el sustrato. Sin embargo, los campos producidos por el haz de electrones en reposo (al principio de cada línea esperando la señal de sincronización) no se anulan y su efecto neto sobre la NP puede ser observado a escalas de tiempo mayores al tiempo que tarda el haz de electrones en realizar el escaneo. La distancia más corta desde la superficie de la NP a línea de reposo del haz del electrones (línea azul claro en la Fig. 1.5), se considera como un parámetro de impacto efectivo.



Figura 1.5: Esquema de la formación de la imagen de una NP a partir de los electrones de un STEM (P. E. Batson et al. Nano Letters 11, 3388 (2011) [22]).

En los experimentos realizados por Batson [22], se estudió el movimiento

inducido por electrones en una NP de aproximadamente 1.5 nm de diámetro, empleando una NP de mayor tamaño (4.5 nm de diámetro aproximadamente) como referencia para observar el movimiento de la NP pequeña bajo la influencia del haz de electrones, y se empleó una geometría diseñada para minimizar la interacción entre las dos NPs. En la Fig. 1.6.A se muestra una serie temporal de imágenes obtenidas con un miscroscopio STEM, en las que se ha empleado un parámetro de impacto de aproximadamente 4.5 nm, y se observa en los cuadros consecutivos (correspondientes a los tiempos indicados en cada imagen) que la NP pequeña se mueve hacia la izquierda, por lo que el momento transferido es de tipo **atractivo**. Por otro lado, en la Fig. 1.6.B el parámetro de impacto a la NP de menor tamaño es de aproximadamente 1 nm. A partir de la serie temporal de imágenes es posible concluir que la NP se mueve hacia la derecha, y por lo tanto, el momento transferido es de tipo **repulsivo**. Es decir, experimentalmente se observa una transición de atractivo a repulsivo a medida que el haz de electrones se acerca a la NP, confirmando los resultados obtenidos teóricamente en [21].



Figura 1.6: Serie temporal de imágenes obtenidas por STEM en las que se muestra el movimiento de una NP de oro de 1.5 nm de diámetro sobre carbono amorfo. Se ha seleccionado una distancia promedio de la NP pequeña a la zona de reposo del haz de electrones de aproximadamente: A) 4.5 nm y B) 1 nm (de parámetro de impacto). El tiempo transcurrido para cada cuadro se muestra en la parte superior (P. E. Batson et al. Nano Letters 11, 3388 (2011) [22]).

A partir del análisis de las imágenes obtenidas del STEM (Fig. 1.6) y de

los resultados teóricos, es posible estimar la magnitud de las fuerzas involucradas, que resultan ser de decenas de piconewtons, mismo orden de magnitud que las fuerzas involucradas en *pinzas ópticas* (optical tweezers) [28], usadas para manipular partículas de tamaño submicrométrico, abriendo la posibilidad a una nueva técnica de manipulación controlada de nanopartículas a partir de la posición del haz de electrones y su energía, respecto a la nanopartícula. A esta nueva técnica se le ha bautizado como pinzas electrónicas, en analogía a pinzas ópticas [29].

1.2. Resultados recientes

En 2014, como parte de su tesis de maestría, A. Santos Gómez calculó el momento transferido a una NP tipo Drude¹, como función de la velocidad del electrón.

Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 1.7, en la que se puede apreciar que el momento transferido a lo largo de la dirección longitudinal (Fig. 1.7.a), al igual que en los cálculos como función del parámetro de impacto, es siempre positivo y decrece a medida que el electrón viaja con mayor rapidez. El momento transferido a lo largo de la dirección transversal (Fig. 1.7.b) es positivo, es decir **atractivo**, para velocidades del electrón pequeñas en comparación con la velocidad de la luz, pero a medida que la rapidez del electrón aumenta se observa una transición de atractivo a repulsivo a una velocidad de $v \approx 0.85c$. Es decir, existen al menos dos maneras en las cuales se induce una distribución multipolar de carga y corriente en la NP, que da como resultado una transferencia de momento **repulsivo** del electrón a la NP: con un parámetro de impacto b pequeño o con una velocidad del electrón alta. En el caso de ésta última, no necesariamente existe una velocidad del electrón que induzca un comportamiento repulsivo para todo valor del parámetro de impacto b, pues si b es muy grande, la transferencia de momento lineal sobre las cargas y corrientes inducidas en la nanopartícula siempre será atractivo.

En todos los trabajos teóricos reportados hasta el 2014, se había estu-

¹Al igual que en [21] en los cálculos se consideró una frecuencia de Plasma de $\omega_p = 15.1$ eV, imitando al aluminio, y constante de amortiguamiento $\Gamma = \omega_p/100$, así como una NP de radio a = 1 nm y un parámetro de impacto de b = 0.5 nm, medido desde la superficie de la esfera.



Figura 1.7: Transferencia de momento lineal de un electrón a una NP como función de la velocidad del electrón v/c. a) A lo largo de la dirección longitudinal y b) a lo largo de la dirección transversal. Se incluyen dos curvas, la curva verde corresponde a un parámetro de amortiguamiento de $\hbar\Gamma = 0.15$ eV, mientras que la azul ($\hbar\Gamma = 0.148$ eV) incluye la corrección al parámetro de amortiguamiento debido al tamaño de la NP (Tesis de maestría de A. Santos Gómez, 2014 [23]).

diado el problema de transferencia de momento lineal de electrones a NPs metálicas en el espacio de frecuencias. Sin embargo, recientemente se analizó el problema en el espacio del tiempo, estudiando el caso límite de partícula pequeña (límite dipolar, como parte de mi tesis de licenciatura) en el que se ha mostrado que aun en el caso de un dipolo puntual existen fuerzas que durante periodos de tiempo pueden ser repulsivas², aunque al tratarse de la aproximación dipolar, la transferencia de momento total resulta siempre atractiva. En mi tesis calculé el momento lineal perdido por el electrón y se

 $^{^{2}}$ Dichos cálculos se encuentran en preparación para ser publicados próximamente.

encontró que es igual al ganado por la NP (límite dipolar). También calculé la energía y el momento que lleva consigo el campo electromagnético radiado por la NP. En el 2016 se resolvió el caso general de transferencia de momento de un electrón a una NP pequeña (de radio 1 nm) en el espacio de tiempo, a partir de la transformada de Fourier inversa numérica de los datos obtenidos a partir de cálculos anteriores (espacio de frecuencias). Se mostró que las fuerzas actuando sobre la NP son relevantes en dos escalas de tiempo diferentes: siendo predominantes las fuerzas durante attosegundos (ver Fig. 1.8.a) después de que se ha comenzado a generar una carga inducida en la NP, lo que se considera como una interacción tipo Coulombiana con el electrón; y posteriormente a escalas de tiempo de femtosegundos (ver Fig. 1.8.b), en la que existe una contribución de un orden de magnitud menor proveniente, presumiblemente, del decaimiento radiativo de los plasmones superficiales excitados en la NP, llevándose la radiación electromagnética momento lineal consigo $[24]^3$.



Figura 1.8: Fuerza sobre una NP de oro producida por electrones rápidos como función del tiempo a lo largo de la dirección transversal. a) Fuerzas de attosegundos durante el paso cercano del electrón a la NP, para parámetros de impacto de b = 1.5, 5, 10 Ångstroms, medidos desde el centro de la NP. b) Fuerza oscilatoria de femtosegundos originadas por los plasmones de superficie en la NP, para un parámetro de impacto de b = 5 Ångstroms. (M. J. Lagos et al. Attosecond and femtosecond forces exerted on gold nanoparticles induced by swift electrons. Phys. Rev. B 93, 205440 (2016) [24]).

Aunque se se han logrado avances significativos en el entendimiento de la física subyacente al fenómeno de repulsión entre una Np y un electrón,

 $^{^{3}}$ Esto también fue discutido en mi tesis de licenciatura. Las fuerzas dependientes del tiempo en la aproximación dipolar presentan estas dos escalas temporales.

todavía no se cuenta con una explicación clara y convincente, por lo que es necesario realizar un estudio más amplio y profundo de las fuerzas involucradas en función de los parámetros relevantes del problema.

Objetivos

Para los cálculos de la transferencia de momento lineal de un electrón rápido a una nanopartícula, es necesario el cálculo de los campos electromagnéticos totales, dados por la suma de los producidos por el electrón mas los producidos por la nanopartícula. Aunque se cuenta con expresiones analíticas para los campos electromagnéticos totales, no se cuenta con expresiones analíticas para la transferencia de momento lineal, que involucra una integral de superficie que encierra a la nanopartícula (sin interceptar la trayectoria del electrón) del tensor de esfuerzos de Maxwell. Por tanto, los cálculos de la transferencia de momento lineal se realizan de forma numérica y ha sido todo un reto el lograr convergencia numérica en los resultados, demandando mucho tiempo de cálculo y tiempo en el procesamiento de los datos, así como espacio considerable en disco duro. Cabe señalar que para los cálculos numéricos se requiere de clusters especializados de alto rendimiento, por lo que no es posible realizar dichos cálculos en computadoras estándar.

Debido a estas limitaciones, hasta el momento se han considerado nanopartículas muy pequeñas (1 nm de radio), lo que ha limitado el estudio de la transferencia de momento. Otra limitación es que los cálculos se han realizado en el espacio de frecuencias, por lo que la información de las fuerzas actuando sobre la nanopartícula no es directa. Aunque se han hecho estudios en el espacio temporal (en [24] y en mi tesis de licenciatura), no se han podido estudiar nanopartículas de tamaño mayor a 1 nm. Por otra parte, los cálculos hasta ahora reportados se limitan al cálculo de la transferencia de momento lineal a nanopartículas metálicas, y se ha especulado que el efecto podría estar también presente en nanopartículas dieléctricas. De ser cierto, se ampliaría el rango de aplicación de una posible nueva tecnología de manipulación controlada a la nanoescala. En este sentido, los objetivos específicos que se plantean lograr en la tesis de doctorado son:

- Desarrollo de una expresión analítica, o semi-analítica, para el cálculo de la transferencia de momento lineal, tanto para l = 1 (con el fin de comparar con el caso de aproximación dipolar discutido en mi tesis de licenciatura) como para todo l, en el espacio de frecuencias. Esto permitirá el estudio de la transferencia de momento lineal de electrones a NPs de tamaño mayor a 1 nm.
- Dependiendo si se logra obtener una expresión completamente analítica de la transferencia de momento lineal, se analizará el obtener expresiones analíticas de la transferencia de momento lineal en el espacio del tiempo, a través de una transformada de Fourier. En caso que se cuente con expresiones semi-analíticas, se buscará desarrollar un programa que permita calcular la transformada de Fourier.
- Calcular la transferencia de momento lineal de un electrón rápido a una NP dieléctrica, analizando su dependencia con los parámetros relevantes del problema: parámetro de impacto, velocidad del electrón, tamaño de la nanopartícula y material del que está hecha la NP. Dentro de los materiales que se tiene contemplado explorar esta óxido de magnesio (MgO), en el que se pretende analizar la posibilidad de encontrar resonancias de radiación Cherenkov, y analizar su posible efecto en la transferencia de momento. Adicionalmente, se pretende estudiar el carburo de silicio (SiC) y materiales polaritónicos como el floruro de litio (LiF), cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de potasio (KCl).

En el caso de que se logren cumplir los objetivos anteriores y haya tiempo durante mi doctorado, se plantea estudiar, en función de los parámetros relevantes del problema, los siguientes puntos:

- I Analizar el momento lineal perdido por el electrón al interactuar con la NP, tanto en su componente longitudinal (relacionada con EELS), como en la componente transversal.
- II Calcular el momento electromagnético que portan las ondas electromagnéticas radiadas por el decaimiento de los plasmones localizados de superficie.

III Analizar la transferencia de momento angular entre el electrón y la NP.

Con los resultados obtenidos de mi tesis de doctorado, espero contribuir de manera sólida en el entendimiento de la física subyacente al fenómeno de repulsión entre un electrón y una NP neutra.

Metodología

3.1. Cálculo del momento lineal transferido del electrón a la nanopartícula

Para calcular el momento lineal que el electrón transfiere a la NP, se parte de la ecuación de conservación de momento lineal [27]:

$$\frac{d\vec{P}_{mec}(t)}{dt} + \frac{d\vec{P}_{EM}(t)}{dt} = \oint_{S} \vec{T}(\vec{r};t) \cdot d\vec{a}, \qquad (3.1)$$

en donde \vec{P}_{mec} es el momento lineal mecánico, \vec{P}_{EM} es el momento del campo electromagnético, S es una superficie que encierra a la NP y que no intercepta la trayectoria del electrón. \vec{T} es el tensor de esfuerzos de Maxwell (ver detalles en Metodología), que en forma de diádica puede ser escrito como:

$$\begin{aligned} \stackrel{\leftrightarrow}{T}(\vec{r};t) &= \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r};t) \vec{E}(\vec{r};t) - \frac{\varepsilon_0}{2} \vec{I} \vec{E}(\vec{r};t) \cdot \vec{E}(\vec{r};t) + \\ \mu_0 \vec{H}(\vec{r};t) \vec{H}(\vec{r};t) - \frac{\mu_0}{2} \vec{I} \vec{H}(\vec{r};t) \cdot \vec{H}(\vec{r};t), \end{aligned}$$
(3.2)

con ε_0 y μ_0 la permitividad y permeabilidad de vacío respectivamente, \vec{I} es la diádica identidad y en donde $\vec{E}(\vec{r};t)$ y $\vec{H}(\vec{r};t)$ son los campos eléctrico y magnético totales del sistema, es decir:

$$\vec{E}(\vec{r};t) = \vec{E}^{scat}(\vec{r};t) + \vec{E}^{ext}(\vec{r};t),$$
(3.3)

$$\vec{H}(\vec{r};t) = \vec{H}^{scat}(\vec{r};t) + \vec{H}^{ext}(\vec{r};t), \qquad (3.4)$$

con \vec{E}^{ext} y \vec{H}^{ext} los campos eléctrico y magnético producidos por el electrón, respectivamente, y \vec{E}^{scat} y \vec{H}^{scat} los esparcidos por la NP.

El momento lineal total transferido del electrón a la NP se obtiene sumando todas la contribuciones de la fuerza a lo largo de la trayectoria del electrón, lo cual equivale a integrar en el tiempo, por lo que la transferencia de momento lineal $\Delta \vec{P}$ se puede calcular como:

$$\Delta \vec{P} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dt} \left[\vec{P}_{mec}(t) + \vec{P}_{EM}(t) \right] dt = \int_{-\infty}^{\infty} \oint_{S} \stackrel{\leftrightarrow}{T}(\vec{r};t) \cdot d\vec{a} \, dt. \tag{3.5}$$

El término \vec{P}_{EM} no contribuye a la integral y puede ser eliminado (ver los detalles en el apéndice A). Dado que la fuerza que actúa sobre la NP es $\vec{F}_{mec}(t) = \frac{d\vec{P}_{mec}(t)}{dt}$, se tiene que el momento lineal total transferido del electrón a la NP se puede calcular como:

$$\Delta \vec{P} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dt} \vec{P}_{mec}(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{F}(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} \oint_{S} \stackrel{\leftrightarrow}{T}(\vec{r};t) \cdot d\vec{a} \, dt.$$
(3.6)

Realizando una transformada de Fourier de los campos eléctrico y magnético que aparecen en el tensor de esfuerzos de Maxwell, ec. (3.2), se puede reescribir la transferencia de momento lineal como:

$$\Delta \vec{P} = \int_0^\infty \frac{d\vec{P}}{d\omega} d\omega, \qquad (3.7)$$

donde:

$$\frac{d\vec{P}}{d\omega} = \frac{1}{\pi} \oint_{S} \left[\varepsilon_{0}\vec{E}(\vec{r};\omega)\vec{E}(\vec{r};\omega) - \frac{\varepsilon_{0}}{2} \stackrel{\leftrightarrow}{I} \vec{E}(\vec{r};\omega) \cdot \vec{E}(\vec{r};\omega) + \mu_{0}\vec{H}(\vec{r};\omega)\vec{H}(\vec{r};\omega) - \frac{\mu_{0}}{2} \stackrel{\leftrightarrow}{I} \vec{H}(\vec{r};\omega) \cdot \vec{H}(\vec{r};\omega) \right] \cdot d\vec{a}.$$
(3.8)

3.2. Cálculo de los campos electromagnéticos totales en función de la frecuencia

Ahora se calculan los campos electromagnéticos como función de la frecuencia: el producido por el electrón en movimiento y el esparcido por la nanopartícula. El campo del electrón se calcula a partir de la función de Green [27] dependiente del tiempo y posteriormente realizando una transformada de Fourier, mientras que el campo esparcido por la nanopartícula se calcula mediante un enfoque basado en la solución de Mie [30], con la diferencia de que Mie dio la solución al campo esparcido dada una onda plana incidente, mientras que en este caso, incide el campo del electrón.

3.2.1. Campo electromagnético producido por el electrón (campos externos)

El campo eléctrico producido por el electrón se puede calcula a partir de la siguiente expresión [27]:

$$\vec{E}^{ext}\left(\vec{r}\right) = \left(-\frac{ik\vec{v}}{c}\right) \int dt \, e^{i\omega t} \, G_0\left(\vec{r} - \vec{r}_t\right),\tag{3.9}$$

en donde la función de Green G_0 está dada por:

$$G_0\left(\vec{r} - \vec{r_t}\right) = \frac{e^{ik|\vec{r} - \vec{r_t}}}{\vec{r} - \vec{r_t}},$$
(3.10)

con $\vec{r_t} = \vec{r_0} + \vec{vt}$ la posición del electrón al tiempo t. La transformada de Fourier de la función de Green está dada por [27]:

$$\int dt \, e^{i\omega t} \frac{e^{ik|\vec{r}-(b,0,vt)|}}{\vec{r}-(b,0,vt)} = \frac{2}{v} K_0 \left(\frac{\omega}{v\gamma} \sqrt{(x-b)^2 + y^2}\right) e^{i\omega z/v}, \qquad (3.11)$$

en donde K_0 es la función Bessel modificada del segundo tipo de orden cero, $\gamma = 1/\sqrt{1 - (v/c)^2}$ y la geometría que se ha considerado se muestra en la Fig. 3.1. Entonces el campo eléctrico generado por un electrón que se mueve con velocidad constante en línea recta está dado por:

$$\vec{E}^{ext}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} -\frac{ik\vec{v}}{c} \end{pmatrix} \left[\frac{2}{v} K_0 \left(\frac{\omega}{v\gamma} \sqrt{(x-b)^2 + y^2} \right) e^{i\omega z/v} \right], \quad (3.12)$$

de donde se obtiene que:



Figura 3.1: Electrón viajando en línea recta a velocidad constante \vec{v} y en el vacío, con un parámetro de impacto b_c respecto al centro de una partícula esférica, no magnética, de radio a y caracterizada por una función dieléctrica $\varepsilon_i(\omega)$ e inmersa en un medio con función dieléctrica ε_0

$$\vec{E}^{ext}(\vec{r}) = 2e^{i\omega(z/v)} \left\{ \hat{e}_z \, i\,\omega \,\left(\frac{1}{v^2} - \frac{1}{c^2}\right) K_0 \left(\frac{\omega}{v\gamma} \sqrt{(x-b)^2 + y^2}\right) - \frac{\omega/(v^2\gamma)}{\sqrt{(x-b)^2 + y^2}} \, K_1 \left(\frac{\omega}{v\gamma} \sqrt{(x-b)^2 + y^2}\right) \left[\hat{e}_x(x-b) + \hat{e}_y \, y\right] \right\}.$$
 (3.13)

A partir de la ley de Faraday-Lenz se puede calcular el campo magnético asociado al campo eléctrico dado en la ec. (3.13), dado por:

$$\vec{H}^{ext}(\vec{r}) = \frac{\frac{2\omega}{v\gamma c} e^{i\,\omega(z/v)}}{\sqrt{(x-b)^2 + y^2}} K_1\left(\frac{\omega}{v\gamma}\sqrt{(x-b)^2 + y^2}\right) [y\,\hat{e}_x - (x-b)\,\hat{e}_y].$$
(3.14)

Los campos electromagnéticos de las Ecs. (3.13) y (3.14) corresponden a la transformada de Fourier de aquellos obtenidos a partir de los potenciales de Liénard-Wiechert. Cabe mencionar que el campo magnético externo no contiene una componente longitudinal, a lo largo de la dirección \hat{e}_z , tal y como se esperaría del campo magnético de una carga que se mueve en línea recta.

3.2.2. Campo electromagnético producido por la nanopartícula (campos esparcidos)

Los campos electromagnéticos totales satisfacen la ecuación de Helmholtz sin fuentes (ver apéndice B):

$$\binom{2}{k} + k^2 \vec{E} = 0,$$
 (3.15)

$$\left({ }^{2}+k^{2} \right) \vec{H} = 0,$$
 (3.16)

con $k = \omega/c$, la magnitud del vector de onda en el vacío. La solución a las ecuaciones de Helmholtz anteriores, ecs. (3.15) y (3.16), se puede escribir en términos de funciones escalares de la siguiente forma [32]:

$$\vec{E} = \psi^L + \vec{L}\,\psi^M - \frac{i}{k} \quad \times \vec{L}\,\psi^E, \qquad (3.17)$$

$$\vec{H} = -\frac{i}{k} \quad \times \vec{L} \, \psi^M - \vec{L} \, \psi^E, \qquad (3.18)$$

en donde $\vec{L} = -i \vec{r} \times$ es el operador de momento angular orbital. Las funciones escalares ψ^L , ψ^E and ψ^M satisfacen la ecuación escalar de Helmholtz sin fuentes:

$$\binom{2}{2} + k^2 \psi = 0.$$
 (3.19)

Para un medio arbitrario esféricamente simétrico, las condiciones de frontera se reducen a la continuidad de ψ^M , $\varepsilon \psi^E$, $\partial \psi^M / \partial r$ y $(1 + r\partial / \partial r) \psi^E$ [20]. Dado que un electrón que se mueve en el vacío a velocidad constante no puede producir radiación electromagnética, la expansión multipolar debe estar formada por ondas esféricas sin flujo neto, entonces la solución de los campos no contiene a la función ψ^L . Las funciones escalares pueden ser expresadas en términos de la base esférica, usando la geometría mostrada en la Fig. 3.1:

$$\psi^{M,scat}(\vec{r}) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} (i)^{l} h_{l}^{(+)}(k_{0}r) Y_{l,m}(\Omega_{r}) \psi_{l,m}^{M,scat}, \qquad (3.20)$$

$$\psi^{E,scat}(\vec{r}) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} (i)^{l} h_{l}^{(+)}(k_{0}r) Y_{l,m}(\Omega_{r}) \psi_{l,m}^{E,scat}, \qquad (3.21)$$

en donde $h_l^{(+)}(x) = i h_l^{(1)}(x)$ es la función Hankel esférica¹. Aplicando las condiciones a la frontera mencionadas anteriormente se llega a [24]:

$$\psi_{l,m}^{M,scat} = t_l^M \psi_{l,m}^{M,ext}, \qquad (3.22)$$

$$\psi_{l,m}^{E,scat} = t_l^E \psi_{l,m}^{E,ext}, \qquad (3.23)$$

en donde $\psi_{l,m}^{M,ext}$ y $\psi_{l,m}^{E,ext}$ son los coeficientes del desarrollo polar de los potenciales escalares correspondientes al campo electromagnético producido por el electrón (ver apéndice C). Estas ecuaciones son válidas para cuerpos simétricamente esféricos en general. Para esferas homogenéas, se obtiene el resultado familiar de la solución de Mie [30]:

$$t_l^E = \frac{-j_l(x_0) \left[x_i j_l(x_i) \right]' + \epsilon_i j_l(x_i) \left[x_0 j_l(x_0) \right]'}{h_l^{(+)}(x_0) \left[x_i j_l(x_i) \right]' - \epsilon_i j_l(x_i) \left[x_0 h_l^{(+)}(x_0) \right]'},$$
(3.24)

$$t_l^M = \frac{-x_i j_l(x_0) j_l'(x_i) + x_0 j_l'(x_0) j_l(x_i)}{x_i h_l^{(+)}(x_0) j_l'(x_i) - x_0 h_l^{(+)'}(x_0) j_l(x_i)},$$
(3.25)

en donde $x_0 = ka$ y $x_i = ka$ $\overline{\varepsilon_i}$, con *a* el radio de la NP y ε_i su permitividad eléctrica, la prima indica derivada respecto al argumento.

Sustituyendo los potenciales escalares en la expresión para el campo electromagnético esparcido por la NP, dado por las ecs. (3.17) y (3.18), se tiene que el campo eléctrico esparcido por la NP es:

$$\begin{split} \vec{E}^{scat}(r,\theta,\varphi) &= \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} e^{im\varphi} \left(\hat{e}_r \, D^E \, l(l+1) \, P_l^m(\cos\theta) \, \frac{h_l^{(+)}(k_0 r)}{k_0 r} - \right. \\ & \left. \hat{e}_\theta \left\{ C^M \frac{m}{\sin\theta} \, h_l^{(+)}(k_0 r) \, P_l^m(\cos\theta) + D^E \left[(l+1) \, \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \, P_l^m(\cos\theta) - \right. \\ & \left. \frac{(l-m+1)}{\sin\theta} \, P_{l+1}^m(\cos\theta) \right] \left[(l+1) \frac{h_l^{(+)}(k_0 r)}{k_0 r} - h_{l+1}^{(+)}(k_0 r) \right] \right\} + \\ & \left. (l) \, \hat{e}_\varphi \left\{ C^M h_l^{(+)}(k_0 r) \left[(l+1) \, \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \, P_l^m(\cos\theta) - \frac{(l-m+1)}{\sin\theta} \, P_{l+1}^m(\cos\theta) \right] + \right. \\ & \left. D^E \frac{m}{\sin\theta} P_l^m(\cos\theta) \left[(l+1) \, \frac{h_l^{(+)}(k_0 r)}{k_0 r} - h_{l+1}^{(+)}(k_0 r) \right] \right\} \right), \end{split}$$

¹Aquí h_l^+ es la función Hankel definida según la notación de Messiah [31].

donde los coeficientes C^M y D^E están dados por:

$$C^{M} = (i)^{l} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} t_{l}^{M} \psi_{l,m}^{M,ext}, \qquad (3.26)$$

$$D^{E} = (i)^{l} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} t_{l}^{E} \psi_{l,m}^{E,ext}.$$
(3.27)

El campo magnético esparcido por la NP es:

$$\begin{split} \vec{H}^{scat}(r,\theta,\varphi) &= \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} e^{im\varphi} \left(\hat{e}_r \, C^M \, l(l+1) \, P_l^m(\cos\theta) \, \frac{h_l^{(+)}(k_0 r)}{k_0 r} + \right. \\ \left. \hat{e}_\theta \left\{ D^E \frac{m}{\sin\theta} \, h_l^{(+)}(k_0 r) \, P_l^m(\cos\theta) - C^M \left[(l+1) \, \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \, P_l^m(\cos\theta) - \right. \\ \left. \frac{(l-m+1)}{\sin\theta} \, P_{l+1}^m(\cos\theta) \right] \left[(l+1) \frac{h_l^{(+)}(k_0 r)}{k_0 r} - h_{l+1}^{(+)}(k_0 r) \right] \right\} + \\ \left. (l) \, \hat{e}_\varphi \left\{ C^M \frac{m}{\sin\theta} P_l^m(\cos\theta) \left[(l+1) \, \frac{h_l^{(+)}(k_0 r)}{k_0 r} - h_{l+1}^{(+)}(k_0 r) \right] - \right. \\ \left. D^E h_l^{(+)}(k_0 r) \left[(l+1) \, \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \, P_l^m(\cos\theta) - \frac{(l-m+1)}{\sin\theta} \, P_{l+1}^m(\cos\theta) \right] \right\} \right\} . (3.28) \end{split}$$

3.3. Resumen de cálculos analíticos

En resumen, el momento total transferido a la NP es:

$$\begin{split} \Delta \vec{P} &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \oint_S \left[\varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r};\omega) \vec{E}(\vec{r};\omega) - \frac{\varepsilon_0}{2} \vec{I} \vec{E}(\vec{r};\omega) \cdot \vec{E}(\vec{r};\omega) + \right. \\ \left. \mu_0 \vec{H}(\vec{r};\omega) \vec{H}(\vec{r};\omega) - \frac{\mu_0}{2} \vec{I} \vec{H}(\vec{r};\omega) \cdot \vec{H}(\vec{r};\omega) \right] \cdot d\vec{a} \, d\omega, \end{split}$$

en donde $\vec{E}(\vec{r};t)$ y $\vec{H}(\vec{r};t)$ son los campos eléctrico y magnético totales del sistema:

$$\begin{split} \vec{E}(\vec{r};t) &= \vec{E}^{scat}(\vec{r};t) + \vec{E}^{ext}(\vec{r};t), \\ \vec{H}(\vec{r};t) &= \vec{H}^{scat}(\vec{r};t) + \vec{H}^{ext}(\vec{r};t), \end{split}$$

con \vec{E}^{ext} y \vec{H}^{ext} los campos eléctrico y magnético producidos por el electrón, dados por las ecs. (3.13) y (3.14) respectivamente, y \vec{E}^{scat} y \vec{H}^{scat} los campos esparcidos por la NP y dados por las ecs. (3.26) y (3.28).

Para calcular el momento transferido, es necesario realizar una integral sobre una superficie cerrada concéntrica a la NP y que no intercepta la trayectoria de electrón, seguida de una integral sobre todas las frecuencias. Dichas integrales son realizadas de manera numérica debido a la complicada forma de los campos electromagnéticos, los cuales, se encuentran expresados en términos de funciones especiales. Sin embargo, se cree que dichas integrales de superficie y sobre las frecuencias, pueden ser realizadas de manera analítica, siendo dicha tarea uno de los principales objetivos a cumplir durante mi doctorado.

Cálculo del momento lineal transferido del electrón a la nanopartícula

Partiendo de la ecuación de conservación de momento [27]:

$$\frac{d}{dt}\left[\vec{P}_{mec}(t) + \vec{P}_{EM}(t)\right] = \oint_{S} T\left(\vec{r};t\right) \cdot \vec{da},\tag{A.1}$$

en donde \vec{P}_{mec} es el momento lineal mecánico, \vec{P}_{EM} es el momento del campo electromagnético, \vec{T} es el tensor de esfuerzos de Maxwell, S es una superficie que encierra a la NP, que no intercepta la trayectoria del electrón y que contiene un volumen V. El momento del campo electromagnético \vec{P}_{EM} , puede ser escrito como:

$$\vec{P}_{EM}(t) = \int_{V} \vec{p}_{EM}(\vec{r}';t) \, d\vec{r}',$$
 (A.2)

en donde \vec{p}_{EM} es la densidad de momento del campo electromagnético, dada por (usando el sistema de unidades cgs):

$$\vec{p}_{EM}(\vec{r};t) = \frac{1}{4\pi c} \left[\vec{E}(\vec{r};t) \times \vec{H}(\vec{r};t) \right].$$
 (A.3)

El cambio total de momento electromagnético, dentro del volumen de integración y a lo largo de la trayectoria del electrón, equivale a integrar en el tiempo $\frac{d}{dt}\vec{P}_{EM}(t)$, dicha integral da como resultado cero, es decir:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dt} \vec{P}_{EM}(t) \, dt = \vec{P}_{EM}(t) = - \vec{P}_{EM}(t) = - 0.$$
 (A.4)

Esto es debido a que a t = -, el electrón está ubicado muy lejos de la NP y del volumen de integración V^1 , entonces los campos producidos por el electrón son nulos dentro del volumen, pues decaen como el inverso del cuadrado de la distancia, implicando que no hay campos esparcidos por la NP y entonces $\vec{P}_{EM}(t = -) = 0$. Para tiempos mayores, cargas y corrientes fueron inducidas dentro del volumen V debido a paso de electrón cerca de la NP, sin embargo para t = - los campos producidos por el electrón son cero, las cargas y corrientes inducidas no pueden radiar energía *in nita* y desaparecen a t = -, por lo tanto los campos totales dentro del volumen V son cero y $\vec{P}_{EM}(t = -) = 0$. Entonces, el cambio total de momento lineal dentro del volumen de integración, denotado como $\Delta \vec{P}_{mec}$, puede ser escrito como:

$$\Delta \vec{P}_{mec} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dt} \vec{P}_{mec}(t) \, dt = \int_{-\infty}^{\infty} \oint_{S} T\left(\vec{r};t\right) \cdot \vec{da} \, dt, \qquad (A.5)$$

pero

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dt} \vec{P}_{mec}(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{F}_{mec}(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{F}_{mec}(\omega) e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} dt, \quad (A.6)$$

intercambiando las integrales se tiene que^2 :

$$\Delta \vec{P}_{mec} = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{F}_{mec}(\omega) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \frac{d\omega}{2\pi} = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{F}_{mec}(\omega) \delta(\omega) d\omega, \quad (A.7)$$

evaluando la función delta de Dirac se llega a que:

$$\Delta \vec{P}_{mec} = \vec{F}_{mec}(\omega = 0). \tag{A.8}$$

Por otro lado, el cambio total de momento dentro de la superficie de integración es:

$$\Delta \vec{P}_{mec} = \oint_{S} \left(\int_{-\infty}^{\infty} T\left(\vec{r};t\right) dt \right) \cdot \vec{da}.$$
 (A.9)

Sabemos que:

$$T(\vec{r};\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} T(\vec{r};t) e^{i\omega t} dt, \qquad (A.10)$$

¹Se puede pensar en una superficie esférica rodeando a la NP, con el radio de la superficie mayor que el radio de la NP (a), pero que no intercepta la trayectoria del electrón.

²La definición de la función delta de Dirac se considera como se define en el libro de Arfken [33]: $\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} d\omega$.

por lo que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} T(\vec{r};t) dt = T(\vec{r};\omega=0).$$
 (A.11)

Entonces:

$$\Delta \vec{P}_{mec} = \vec{F}_{mec}(\omega = 0) = \oint_S T(\vec{r}; \omega = 0) \cdot \vec{da}.$$
(A.12)

Para calcular la transferencia de momento lineal, es necesario calcular la siguiente integral :

$$T(\vec{r};\omega=0) = \int_{-\infty}^{\infty} T(\vec{r};t) dt =$$

$$= \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\vec{E}(\vec{r};t) \vec{E}(\vec{r};t) - \frac{1}{2} I \vec{E}(\vec{r};t) \cdot \vec{E}(\vec{r};t) + \vec{B}(\vec{r};t) \vec{B}(\vec{r};t) - \frac{1}{2} I \vec{B}(\vec{r};t) \cdot \vec{B}(\vec{r};t) \right] dt,$$
(A.13)

para ello, notando que el primer término puede ser escrito como:

$$\begin{split} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r};t)\vec{E}(\vec{r};t)\,dt &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r};\omega')e^{-i\omega't}\,\frac{d\omega'}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r};\omega'')e^{-i\omega''t}\,\frac{d\omega''}{2\pi}\,dt\\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r};\omega')\,\vec{E}(\vec{r};\omega'')\frac{d\omega'}{2\pi}d\omega'' \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega'+\omega'')t}\,\frac{dt}{2\pi}\\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi}\vec{E}(\vec{r};\omega') \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r};\omega'')\,\delta(\omega'+\omega'')\,d\omega''\\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r};\omega')\vec{E}(\vec{r};-\omega')\,d\omega'. \end{split}$$
(A.14)

Dado que $\vec{E}(t)$ es una función real, se cumple que $\vec{E}^*(\omega) = \vec{E}(-\omega)$, entonces:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r};\omega)\vec{E}^{*}(\vec{r};\omega)\,d\omega = 2\int_{0}^{\infty} \operatorname{Re}\left[\vec{E}(\vec{r};\omega)\vec{E}^{*}(\vec{r};\omega)\right]\,d\omega,\tag{A.15}$$

al aplicar la misma transformada de espacio temporal a espacio de frecuencias a cada uno de los pares de campos que aparecen en la ec. (A.13), se tiene

que la transferencia de momento a la NP puede ser escrita como:

$$\begin{split} \Delta \vec{P}_{mec} &= \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty \oint_S \operatorname{Re} \left[\vec{E}(\vec{r};\omega) \vec{E}^*(\vec{r};\omega) - \frac{1}{2} \ I \ \vec{E}(\vec{r};\omega) \cdot \vec{E}^*(\vec{r};\omega) + (A.16) \right. \\ &+ \vec{B}(\vec{r};\omega) \vec{B}^*(\vec{r};\omega) - \frac{1}{2} \ I \ \vec{B}(\vec{r};\omega) \cdot \vec{B}^*(\vec{r};\omega) \right] \cdot \vec{da} \ d\omega. \end{split}$$

Método de potencial escalar para el cálculo de los campos electromagnéticos producidos por la nanopartícula

Se parte de las ecuaciones de Maxwell macroscópicas en el espacio de frecuencias:

$$\cdot \vec{D} = \rho_{ext},\tag{B.1}$$

$$\Sigma = \rho_{ext}, \tag{B.1}$$

$$\times \vec{E} = i\omega \vec{B}, \tag{B.2}$$

$$\times \vec{H} = \vec{J}_{ext} - i\omega \vec{D},\tag{B.3}$$

$$\cdot \vec{B} = 0, \tag{B.4}$$

éstas pueden ser desacopladas para obtener las ecuaciones de Helmholtz con fuentes:

$$\begin{pmatrix} 2+k^2 \end{pmatrix} \vec{E} = \frac{1}{\varepsilon} \quad \rho_{ext} - i\omega\mu \vec{J}_{ext},$$
 (B.5)

$$\left({}^{2}+k^{2} \right)\vec{H} = - \times \vec{J}_{ext}, \qquad (B.6)$$

en donde $k = \omega^2 \varepsilon \mu$. Se están considerando las relaciones constitutivas $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$ y $\vec{B} = \mu \vec{H}$, y también que $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ y $\mu = \mu(\omega)$ son homogéneas en el espacio. Si no hay fuentes de carga y corriente libre, se satisface la ecuación

de Helmholtz sin fuentes:

$$\binom{2}{k} = k^2 \vec{E} = 0,$$
 (B.7)

$$\left({}^{2}+k^{2} \right)\vec{H}=0,$$
 (B.8)

con $k = \omega/c$. Para resolver las ecuaciones (B.7) y (B.13), se puede emplear el método de función escalar descrito por F. J. García de Abajo [20]. El campo eléctrico \vec{E} puede ser descrito en términos de la siguiente diádica [32]:

$$\vec{E} = \frac{1}{2} \left(-\vec{E} \right) + \vec{L} \frac{1}{L^2} \left(\vec{L} \cdot \vec{E} \right) - \left(-\vec{L} \right) \frac{1}{L^{2-2}} \left[\left(\vec{L} \times - \right) \cdot \vec{E} \right], \quad (B.9)$$

en donde $\vec{L} = -i\vec{r} \times$ es el operador de momento angular orbital. Esta expresión permite que las funciones escalares longitudinal, eléctrica y magnética sean definidas como [32]:

$$\psi^L = \frac{1}{2} \quad \cdot \vec{E},\tag{B.10}$$

$$\psi^E = \frac{-ik}{L^{2-2}} \left(\vec{L} \times \right) \cdot \vec{E}, \tag{B.11}$$

$$\psi^M = \frac{1}{L^2} \vec{L} \cdot \vec{E}, \tag{B.12}$$

en donde para cada una de las funciones escalares se cumple la ecuación escalar sin fuentes de Helmholtz:

$$\binom{2}{2} + k^2 \psi = 0.$$
 (B.13)

Entonces los campos pueden ser escritos como:

$$\vec{E} = \psi^L + \vec{L}\,\psi^M - \frac{i}{k} \quad \times \vec{L}\,\psi^E, \tag{B.14}$$

$$\vec{H} = -\frac{i}{k} \quad \times \vec{L} \, \psi^M - \vec{L} \, \psi^E. \tag{B.15}$$

Expresiones completas del campo electromagnético producido por el electrón

Debido a que se están considerando ondas en el vacío, en donde los campos eléctrico y magnético son transversales al vector \vec{k} , la función ψ^L no aparece en la solución. Las funciones escalares tienen la forma:

$$\psi^{E,ext}(\vec{r}) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} (i)^{l} j_{l}(kr) Y_{l,m}(\Omega_{r}) \psi_{l,m}^{E,ext}, \qquad (C.1)$$

$$\psi^{M,ext}(\vec{r}) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} (i)^l j_l(kr) Y_{l,m}(\Omega_r) \psi^{M,ext}_{l,m}, \qquad (C.2)$$

donde $j_l(x)$ son las funciones Bessel esféricas y (r, Ω_r) son las coordenadas esféricas de \vec{r} . Estas expresiones son válidas en la región a < r < b (con ael radio de la NP y b el parámetro de impacto del electrón medido desde el centro de la NP), en donde la trayectoria del electrón no se traslapa con la esfera, como se muestra en la Fig. 3.1.

Por otro lado, el campo eléctrico producido por el electrón es [27]:

$$\vec{E}^{ext}\left(\vec{r}\right) = \left(-\frac{ik\vec{v}}{c}\right) \int dt \, e^{i\omega t} \, G_0\left(\vec{r} - \vec{r}_t\right),\tag{C.3}$$

en donde la función de Green está dada por:

$$G_0(\vec{r} - \vec{r_t}) = \frac{e^{ik|\vec{r} - \vec{r_t}}}{\vec{r} - \vec{r_t}},$$
 (C.4)

con $\vec{r_t} = \vec{r_0} + \vec{vt}$. En términos de la base esférica la función de Green está dada por:

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}_t) = 4\pi k \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} j_l(k\,r) h_l^{(+)}(k\,r_t) Y_{l,m}(\Omega_r) Y_{l,m}^*(\Omega_{r_t}), \qquad (C.5)$$

con $k=\omega/c$ el número de onda y en donde $h_l^{(+)}(x)=i\,h_l^{(1)}(x)$ es la función Hankel esférica.

Sustituyendo la expresión multipolar de la función de Green en la Ec. (C.3), es tiene que:

$$\vec{E}^{ext}\left(\vec{r}\right) = \left(-\frac{ik\vec{v}}{c}\right) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} j_l(k\,r) Y_{l,m}(\Omega_r) \phi_{l,m}, \qquad (C.6)$$

 con

$$\phi_{l,m} = 4\pi k \int dt \, e^{i\omega t} \, h_l^{(+)}(k \, r_t) Y_{l,m}^*(\Omega_{r_t}). \tag{C.7}$$

Para obtener ϕ_{lm} es necesario considerar la transformada de Fourier de la función de Green [27]:

$$\int dt \, e^{i\omega t} \frac{e^{ik|\vec{r} - (b,0,vt)|}}{\vec{r} - (b,0,vt)} = \frac{2}{v} K_0 \left(\frac{\omega}{v\gamma} \sqrt{(x-b)^2 + y^2}\right) e^{i\omega z/v}, \qquad (C.8)$$

con v la rapidez del electrón y en donde K_0 es la función Bessel modificada del segundo tipo de orden cero y $\gamma = 1/\sqrt{1 - (v/c)^2}$. Usando la propiedad de ortonormalidad de los armónicos esféricos se tiene que [33]:

$$\phi_{lm} = \frac{2}{v} \frac{1}{j_l(kr)} \int Y_{l,m}^*(\Omega_r) K_0\left(\frac{\omega}{v\gamma}\sqrt{(x-b)^2 + y^2}\right) e^{i\omega z/v} d\Omega_r, \quad (C.9)$$

realizando la integral se obtiene¹:

$$\phi_{lm} = 4\pi k \, \frac{A_{l,m}^+}{\omega} \, K_m\!\left(\frac{\omega b}{v\gamma}\right),\tag{C.10}$$

donde K_m es la función Bessel modificada de orden m. Los coeficiente $A_{l,m}^+$ están dados por:

$$A_{l,m}^{+} = \frac{1}{\beta^{l+1}} \sum_{j=m}^{l} \frac{(i)^{l-j}(2l+1)!! \alpha_{l,m}}{\gamma^{j} 2^{j}(l-j)! [(j-m)/2]! [(j+m)/2]!} I_{j,l-j}^{l,m}, \quad (C.11)$$

con:

$$\alpha_{l,m} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}},$$
(C.12)

y $\beta=v/c.$ Los números $I^{l,m}_{j,l-j}$ son calculados usando la fórmula de recurrencia:

$$(l-m) I_{i_1,i_2}^{l,m} = (2l-1) I_{i_1,i_2+1}^{l-1,m} - (l+m-1) I_{i_1,i_2}^{l-2,m},$$
(C.13)

con valores iniciales $I^{m-1,m}_{i_1,i_2}=0,\,I^{m-2,m}_{i_1,i_2}=0$ y

$$I_{i_1,i_2}^{m,m} = \begin{cases} (-1)^m (2m-1)!! B\left(\frac{i_1+m+2}{2}, \frac{i_2+1}{2}\right), & i_2 \text{ par} \\ 0, & i_2 \text{ impar} \end{cases}, \quad (C.14)$$

y con B la función beta [34]. A partir de las expresiones (C.1) y (C.2) se obtiene:

$$\psi_{l,m}^{E,ext} = \frac{-2\pi(i)^{1-l}k}{c\gamma} \frac{B_{l,m}}{l(l+1)} K_m\left(\frac{\omega b}{v\gamma}\right), \qquad (C.15)$$

$$\psi_{l,m}^{M,ext} = \frac{-4\pi(i)^{1-l} k v}{c^2} \frac{m A_{l,m}^+}{l(l+1)} K_m\left(\frac{\omega b}{v\gamma}\right), \qquad (C.16)$$

con:

$$B_{l,m} = A_{l,m+1}^+ \sqrt{(l+m+1)(l-m)} - A_{l,m-1}^+ \sqrt{(l-m+1)(l+m)}.$$
 (C.17)

¹Para los detalles ver los apéndices del artículo de F. J. García de Abajo [20].

Referencias

- G. Binning, H. Rohrer, Ch. Greber y E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, Phys. Rev. Lett. 49 57 (1982).
- [2] P. E. Batson, Damping of bulk plasmons in small aluminium spheres, Solid State Commun. 34 477 (1980).
- [3] P. E. Batson, Surface Plasmon Coupling in Clusters of Small Spheres, Phys. Rev. Lett. 49 936 (1982).
- [4] P. E. Batson, A new surface plasmon resonance in clusters of small aluminum spheres, Ultramicroscopy 9 277 (1982).
- [5] A. Howie y R. H. Milne, Energy loss spectra and reflection images from surfaces, J. Microsc. 136 279 (1984).
- [6] A. Howie, Surface reactions and excitations, Ultramicroscopy 11 141 (1983).
- [7] A. Howie y C. A. Walsh, Interpretation of localised valence loss spectra, Radiat. E . Defects Solids 117 169 (1991).
- [8] R. H. Ritchie, P. M. Echenique, F. Flores y J. R. Manson, The Image Potential in Scanning Transmission Electron Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy, Radiat. E . Defects Solids 117 163 (1991).
- [9] P. E. Batson, Motion of Gold Atoms on Carbon in the Aberration Corected STEM, Microscopy and Microanalysis 14, 89–97 (2008).
- [10] P. E. Batson, N. Dellby y O. L. Krivanek, Sub-angstrom resolution using aberration corrected electron optics, Nature 418, 617–620 (2002).

- [11] F. J. García de Abajo, Optical excitations in electron microscopy, Rev. Mod. Phys. 82 209 275 (2010).
- [12] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéan, F. J. García de Abajo, M. Tencé, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán y C. Colliex, Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle, Nat. Phys. 3 348 (2007).
- [13] A. L. Koh, K. Bao, I. Khan, W. E. Smith, G. Kothleitner, P. Nordlander, S. A. Maier y D. W. McComb, Electron Energy-Loss Spectroscopy (EELS) of Surface Plasmons in Single Silver Nanoparticles and Dimers: Influence of Beam Damage and Mapping of Dark Modes, ACS Nano 3 3015 (2009).
- [14] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, N. Geuquet, L. Henrard, F. J. García de Abajo, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán y C. Colliex, Two Dimensional Quasistatic Stationary Short Range Surface Plasmons in Flat Nanoprisms, Nano Lett. 10 902 (2010).
- [15] R. H. Ritchie, Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films, Phys. Rev. 106 874 (1957).
- [16] T. L. Ferrell y P. M. Echenique, Generation of Surface Excitations on Dielectric Spheres by an External Electron Beam, Phys. Rev. Lett. 55 1526 (1985).
- [17] F. Zhou, Y. Liu y W. Cai, Huge local electric field enhancement in hybrid plasmonic arrays, Opt. Lett. 39 (5) 1302 (2014).
- [18] H. Wei, A. Reyes-Coronado, P. Nordlander, J. Aizpurua y H. Xu, Multipolar Plasmon Resonances in Individual Ag Nanorice, ACS Nano 4 2649 2654 APR (2010).
- [19] J. P. López-Neira, J. M. Galicia-Hernández, A. Reyes-Coronado, E. Pérez y F. Castillo-Rivera, Surface Enhanced Raman Scattering of Amino Acids Assisted by Gold Nanoparticles and Gd(3+), J. Phys. Chem. A 119 4127 4135 (2015).
- [20] F. J. García de Abajo, Momentum transfer to small particles by passing electron beams, Phys. Rev. B 70 115422 (2004).

- [21] A. Reyes-Coronado, R. G. Barrera, P. E. Batson, P. M. Echenique, A. Rivacoba y J. Aizpurua, Electromagnetic forces on plasmonic nanoparticles induced by fast electron beams, Phys. Rev. B 82, 235429 (2010).
- [22] P. E. Batson, A. Reyes-Coronado, R. G. Barrera, A. Rivacoba, P. M. Echenique y J. Aizpurua, Plasmonic nanobilliards: Controlling nanoparticle movement using forces induced by swift electrons, Nano Lett. 11 3388–3393 (2011).
- [23] A. Santos Gómez, Estudio de la transferencia de momento a nanopartículas plasmónicas por electrones rápidos en función de su velocidad, tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias (Física), bajo la dirección del Dr. Alejandro Reyes Coronado y la Dra. Ana Lilia González Ronquillo, (2014).
- [24] Maureen J. Lagos, Alejandro Reyes-Coronado, Andrea Kone ná, Pedro M. Echenique, Javier Aizpurua y Philip E. Batson, Attosecond and femtosecond forces exerted on gold nanoparticles induced by swift electrons, Phys. Rev. B 93, 205440 (2016).
- [25] A. Rivacoba y P. M. Echenique, Deflection of STEM electrons by dielectric spheres, Ultramicroscopy 26, 389 (1988).
- [26] A. Rivacoba y N. Zabala, Relativistic force between fast electrons and planar targets, New J. Phys. 16, 073048 (2014).
- [27] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, New York (1975).
- [28] K. Dholakia y T. Cizmár, Shaping the future of manipulation, Nature Photon. 5, 335-342 (2011).
- [29] V. P. Oleshko y J. M. Howe, Are electron tweezers possible?, Ultramicroscopy 111, 1699 (2011).
- [30] C. F. Bohren and D. R. Hu man, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2004).
- [31] Apéndices de A. Messiah, Quantum Mechanics, North-Holland, New York, (1966).

- [32] F. E. Low, Classical Field Theory: Electromagnetism and Gravitation, Wiley, New York, (1997).
- [33] G. Arfken, *Mathematical methods for physicists*, Academic Press, INC. tercera edición, (1985).
- [34] M. Abramowitz and I. A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Dover Publications, Inc., New York, novena edición (1972).